

[MENU](#)[SEARCH](#)[INDEX](#)[DETAIL](#)[JAPANESE](#)

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316681

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C22B 34/00

B23K 15/00

C21C 7/10

C22B 9/10

C22B 9/22

(21)Application number : 06-111525

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP  
NIKKO KINZOKU KK

(22)Date of filing : 25.05.1994

(72)Inventor : SHIMIZU FUMIYUKI  
KAWADA TOSHIAKI  
YANO TOSHIHIRO

(54) PRODUCTION OF METALLIC MATERIAL OR ALLOY MATERIAL, REFINING AGENT AND METALLIC MATERIAL OR ALLOY MATERIAL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a metallic material reduced in oxygen concn. at the time of melting raw metallic material such as Zr by an electron beam, etc., to produce the metallic material by bringing the hydride of the metal into contact with the molten metal.

CONSTITUTION: The raw material consisting of one kind of metal selected from Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W and Mo or the alloy consisting essentially of the metal and alloy element is melted by electron beam, plasma or vacuum arc to produce the metallic material or alloy material. At this time, the molten metal or alloy is brought into contact with the hydride of the metal (TiH<sub>2</sub>, ZrH<sub>2</sub>, NbH<sub>2</sub>, MoH<sub>x</sub>, TaH<sub>x</sub>, WH<sub>x</sub>, etc.) or the hydride of the alloy element to reduce the oxygen concn. In this case, about 1 to 10 equivalents of the hydride, expressed in terms of hydrogen, to the oxygen in the raw material is added. Consequently, a high-purity refined metallic material contg. about 100ppm oxygen is obtained.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 3 1 6 6 8 1

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 12 月 5 日

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|--------|-----|--------|
| C22B 34/00                 |      |        |     |        |
| B23K 15/00                 | 502  |        |     |        |
| C21C 7/10                  |      |        |     |        |
| C22B 9/10                  | 101  |        |     |        |
| 9/22                       |      |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 9 頁)

|           |                        |          |   |
|-----------|------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平 6 - 1 1 1 5 2 5    | (71) 出願人 | 0 0 0 2 3 1 1 0 9<br>株式会社ジャパンエナジー<br>東京都港区虎ノ門二丁目 10 番 1 号 |
| (22) 出願日  | 平成 6 年 (1994) 5 月 25 日 | (71) 出願人 | 5 9 2 2 5 8 0 6 3<br>日鉱金属株式会社<br>東京都港区虎ノ門 2 丁目 10 番 1 号   |
|           |                        | (72) 発明者 | 清水 史幸<br>茨城県日立市宮田町 3 4 5 3 番地 日鉱特<br>殊金属株式会社内             |
|           |                        | (72) 発明者 | 川田 俊秋<br>茨城県日立市宮田町 3 4 5 3 番地 日鉱特<br>殊金属株式会社内             |
|           |                        | (74) 代理人 | 弁理士 村井 卓雄   |

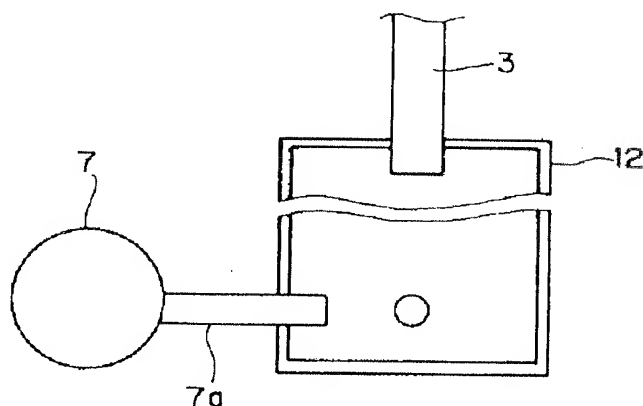
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属材料又は合金材料の製造方法及び精製剤、並びに耐食性に優れた金属材料又は合金材料

## (57) 【要約】

【目的】 電子ビーム溶解、プラズマ溶解又は真空中アーク溶解により、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W もしくは Mo あるいはこの金属を主成分とする合金を溶解する際に酸素を低減する。

【構成】 溶解される金属の水素化物あるいは合金元素の水素化物 10 により不純物を除去精製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子ビーム溶解、プラズマ溶解又は真空アーク溶解により、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W 及び Mo からなる群より選択された 1 種の金属あるいはこの金属を主成分とし合金元素を含有する合金からなる原料を溶解することにより金属材料又は合金材料を製造する方法において、前記金属の水素化物あるいは前記合金元素の水素化物と前記金属もしくは合金の溶湯とを接触させることを特徴とする前記合金元素の水素化物と金属材料又は合金材量の製造方法。

【請求項 2】 酸素濃度が 5000 ppm 以下の Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W 及び Mo からなる群より選択された 1 種の金属あるいはこの金属を主成分とし合金元素を含有する合金からなる原料を溶解することにより金属材料又は合金材料を製造する方法において、前記金属の水素化物あるいは前記合金元素の水素化物と前記金属もしくは合金の溶湯とを接触させることを特徴とする前記合金元素の水素化物と金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 3】 前記水素化物の量を、水素換算で前記原料中の酸素量の 10 当量以下とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 4】 前記水素化物が塊もしくはブロック状で前記溶湯と接触せしめられることを特徴とする請求項 1 から 3 までの何れか 1 項記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 5】 前記水素化物の寸法が 20 mm 以下であることを特徴とする請求項 4 記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 6】 前記水素化物を前記溶湯に添加することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 7】 前記水素化物を、前記溶湯が鑄造されている銅モールド内に添加することを特徴とする請求項 6 記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 8】 前記水素化物を、前記溶湯が銅モールドに鑄造される前に溜められるコールドハースに添加することを特徴とする請求項 6 記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 9】 前記水素化物が前記原料に添加されていることを特徴とする請求項 1 から 3 までの何れか 1 項記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 10】 粉末状水素化物を前記原料の金属又は合金と結合したことを特徴とする請求項 9 記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 11】 前記原料がスポンジ金属又は合金であることを特徴とする請求項 1 から 10 までのいずれか 1 記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 12】 前記原料が熔融塩電解された金属又は合金であることを特徴とする請求項 1 から 10 までのい

ずれか 1 記載の金属材料又は合金材料の製造方法。

【請求項 13】 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W 及び Mo からなる群より選択された 1 種の金属あるいはこの金属を主成分とし合金元素を含有する合金の不純物を除去する精製剤であって、前記 1 種の金属の水素化物からなることを特徴とする金属材料又は合金材料の精製剤。

【請求項 14】 前記合金元素が前記 1 種の金属以外の、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W 及び Mo からなる群より選択された 1 種又は 2 種以上の金属であり、前記水素化物が前記 1 種又は 2 種の金属の水素化物であることを特徴とする請求項 13 記載の合金材料の精製剤。

【請求項 15】 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W 及び Mo からなる群より選択された 1 種の金属を主成分とし、Ti、Zr、Hf、Mo、Ta 及び W からなる群より選択された 1 種又は 2 種以上の合金元素を含有する合金の不純物を除去する精製剤であって、前記合金元素の水素化物からなることを特徴とする合金材料の精製剤。

【請求項 16】 前記水素化物が塊もしくはブロック状であることを特徴とする請求項 13 から 15 までの何れか 1 項記載の金属材料又は合金材料の精製剤。

【請求項 17】 前記水素化物の寸法が 20 mm 以下であることを特徴とする請求項 16 記載の金属材料又は合金材料の精製剤。

【請求項 18】 前記水素化物が粉末状であることを特徴とする請求項 13 から 15 までの何れか 1 項記載の金属材料又は合金材料の精製剤。

【請求項 19】 酸素含有量が 100 ppm 以下、窒素、炭素及び水素の合計量が 30 ppm 以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 50 ppm 以下、ハフニウムが 500 ppm 以下であり、残部が実質的にジルコニウムからなることを特徴とする耐食性が優れたジルコニウム基材料。

【請求項 20】 合金元素として Sn、Nb 及び Hf からなる群から選択された 1 種又は 2 種以上の金属を 5 % 以下含有することを特徴とする請求項 19 記載の耐食性が優れたジルコニウム基材料。

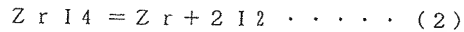
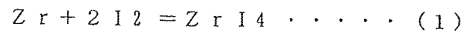
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高純度金属材料又は合金材料の製造方法に関するものであり、さらに詳しく述べるならば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデンなどの金属材料、あるいはこれらの金属の何れか 1 種を主成分として他の 1 種又は 2 種以上、もしくはバナジウム、アルミなどの各種合金元素を添加した合金材料の製造方法に関するものである。さらに、本発明は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、モリブデンなどの粗金属（合金）の精製剤及び粗金属（合金）を一旦精製した金属（合金）をさらに精製する精製

剤に関する。加えて、本発明は不純物を極めて低いレベルまで低減することにより耐食性を向上した金属及び合金材料に関する。

【 0 0 0 2 】高純度のジルコニウム又はジルコニウム合金は、スポンジジルコニウム又はスポンジジルコニウム合金を原料として、これに下記 ( 1 ) , ( 2 ) 式の反応を利用するヨウ素化合物分解法による精製を施して得られる。



( 1 ) 式は 2 0 0 ~ 5 0 0 ℃ の低温域で起こってヨウ化物が生成し、次に ( 2 ) 式が 1 1 0 0 ~ 1 5 0 0 ℃ の高温域で起こってヨウ化物が分解して高純度 Z r が析出精製される。ジルコニウム ( 合金 ) の他にチタン、ハフニウム ( 合金 ) 等もヨウ化物精製方法により高純度化される。しかし、ヨウ化物精製法及び溶融塩電解法では 4 N ~ 6 N 程度の高純度金属・合金が得られるが、一回当りの製造量が少量であるため、これらを塊状製品とするには溶解工程を経る必要がある。

【 0 0 0 3 】溶融塩電解法あるいは溶融塩電解法と電子ビーム溶解法との組み合わせにより高純度チタンを製造することも公知である ( 日本金属学会会報「まてりあ」 1 9 9 4 年 1 月号 5 4 頁 ) 。さらに、ジルコニウムに関しては、アノード及びカソードにジルコニウムを用い、電解浴に例えば NaCl - K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 系の塩化物-フッ化物混合浴を用い、高純度ジルコニウムを精製するこ

不純物 ( p p m )

| Hf     | Fe    | Cr    | Ni   | Cu  | O    | N   | C   | H  |
|--------|-------|-------|------|-----|------|-----|-----|----|
| <50000 | <2000 | <2000 | 1000 | 100 | 1800 | 100 | 500 | 50 |

【 0 0 0 8 】従来上記した各種金属のうち Ta について Ca により脱酸することが知られていた。しかし Ca で脱酸するときに生成した CaO を酸で除去することが必要になる。その他の金属については、電子ビーム溶解などでそれなりの精製効果があるために、敢えて精製剤を使用して不純物を低減することは工業的には実施されていなかった。また、精製剤は Ca などの極めて酸素に対する活性が高い元素とする必要があるが、生成した CaO などの反応生成物を系外に除去することは電子ビーム溶解、プラズマ溶解及び真空アーク溶解法では期待できない。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】電子ビーム溶解、プラズマ溶解及び真空溶解法では、Ti, Zr, Hf などの金属は酸素との親和力が高いために不純物である酸素を優先的に除去精製することができない。また、Zr 低級酸化物などの金属酸化物は金属 Zr との蒸気圧の差が小さいことから、酸化物の蒸発による脱酸反応は起こらない。したがって、原料中の酸素濃度が非常に低くなると、電子ビーム溶解中での脱酸は期待できないので、より効果的脱酸技術の開発が望まれていた。

とも公知である。さらにまた、タンタルに関しては、電子ビーム溶解によりあるいは真空アーク溶解電極の Ta 中に C を添加することにより、酸素濃度が非常に低くなることが知られているが、C を添加する方法では溶解後 C が残存することが指摘されている。

【 0 0 0 4 】モリブデンは真空アーク溶解を繰り返すことにより酸素濃度が数 p p m まで低下すると言われている。

【 0 0 0 5 】チタン、ジルコニウム、ニオブなどの金属及びその合金は、酸素、窒素などに対して極めて活性が高いので、溶解法により高純度材料を作るためには溶解エネルギー密度が高くかつ不純物元素が蒸発し易い条件が実現される電子ビーム溶解、プラズマ溶解、真空アーク溶解などが利用される。これらの溶解法によると、Mg, Na, Cl, H<sub>2</sub> などの不純物元素は確実に低減され、またインゴットのように塊状材料を製造することができる。したがって、原子炉材料、海洋材料、化学プラント等の構造材料として使用されるチタン、ジルコニウムなどはこれら溶解法を経て部品に成形されている。

【 0 0 0 6 】特に、現在沸騰水型原子炉用燃料被覆管のライニング材料に関して言うと、再処理プロセスの硝酸等の高酸化性溶液に対して要求されている良好な耐食性を満たす材料として現在使用されている代表的ジルコニウム合金の組成を示す。

【 0 0 0 7 】

【表 1】

【 0 0 1 0 】W, Nb, Ta は電子ビーム溶解により、また Mo は真空アーク溶解により、酸素を除去精製ができる金属であるが、酸素濃度をより効率的に低減することが期待されている。

【 0 0 1 1 】したがって、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W 又は Mo ( 以下「活性金属」と称する ) あるいはこれを主成分とする合金を電子ビーム溶解、プラズマ溶解及び真空溶解する際に、酸素を効果的に除去できると、原料中の酸素量が高い活性金属を溶解中に脱酸を図ることができ、また原料としては溶融塩電解材の他に酸化スケールを含んだスクラップ原料又は表面酸化し易いパウダー状原料を好ましく使用することができるようになる。

【 0 0 1 2 】次に、活性金属中の Fe, Ni, Cr, Sn などの不純物は Ti, Zr などの活性金属との蒸気圧の差が小さく、これらを電子ビーム溶解、プラズマ溶解及び真空溶解法により効果的に除去することができない。すなわち、これらの不純物を溶融塩電解によりかなり低減した場合は、電子ビーム溶解法などによる低減は期待できない。本発明者らはこれらの不純物を電子ビーム溶解法などで低減するべく鋭意検討を行い、活性金属

あるいはこれを主成分とする合金を電子ビーム溶解、プラズマ溶解及び真空溶解する際に上記した不純物を効果的に除去できる方法を提供することに成功した。この方法によると、熔融塩電解法により上記した不純物がある程度は除去されている原料、あるいは熔融塩電解を経ない原料などを用いて高純度精製を行うことが可能になる。

【0013】従来の電子ビーム溶解法などでは、上記した理由により、酸素もFe, Ni, Cr, Snなどの不純物も同時に低減することはできなかったが、本発明は活性金属あるいはこれを主成分とする合金を電子ビーム溶解、プラズマ溶解及び真空溶解する際に、酸素を含む上記した不純物を効果的に除去できる方法を提供するものである。

【0014】従来、活性金属またはその合金よりなる構造材料は応力腐食が起こり易い腐食性媒体中で使用されたときは、不純物レベル、特に酸素レベルが高いために応力腐食感受性の鋭敏化が起こり、遅れ破壊が起こる懸念があった。これら構造材料は上述の理由より溶製材が適しているが、従来の溶解法では高純度に精製された材料を製造することができなかった。本発明は、応力腐食が起こり易い媒体中で使用される活性金属もしくは合金製構造材料の原料インゴットを電子ビーム溶解、プラズマ溶解又は真空アーク溶解のみにより製造するものである。この方法によると、工業的に一般的な原料であるスポンジチタン、ジルコニウム、タンタルパウダー、モリブデンパウダー又はそのスクラップ材などを原料として使用して溶解中にO<sub>2</sub>、Mg、Na、Cl、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>などの不純物を除去することが可能になる。

【0015】従来の電子ビーム溶解、プラズマ溶解、真空アーク溶解では、溶解雰囲気中に微量に存在する酸素と活性金属が反応し溶解後に酸素濃度が増えるという予想外の現象が起こることが分かった。すなわち、これら方法の溶解条件は高度真空雰囲気で多量のエネルギーを効率的に被溶解材料に与えるものであるもので、酸化は一般的に起こり難いが、熔融塩電解法等により酸素濃度を100ppm台に低くした原料を使用すると顕著な酸化が起こることが確かめられた。本発明は、酸素濃度が5000ppm以下に規制されている活性金属原料を電子ビーム溶解、プラズマ溶解、真空アーク溶解などの方法により溶解する際に、精製金属中の酸素濃度を低減しかつ溶解雰囲気中の残存酸素による酸素濃度増大を防止する方法を提供するものである。この方法によると、例えば熔融塩電解法により酸素濃度が5000ppm以下の活性金属を得、これを上記溶解法で精製処理して酸素濃度が100ppm以下の高純度精製法とすることができ

る。  
【0016】さらに、活性金属の精製剤が、(イ)精製効果が高い；(ロ)反応生成物を酸洗などの別個のプロセスで除去する必要がない；(ハ)現在活性金属溶解の

主流である電子ビーム溶解、プラズマ溶解及び真空アーク溶解にて使用でき、さらに、望ましくは他の溶解法でも使用できると、高純度活性金属の製造に寄与することができる。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述の目的を達成できかつ工業的規模で安価にかつ安定して実施できる溶解手段につき、様々な観点に立って数多くの実験を行いつつ鋭意研究を重ねた結果、以下の発明を完成するに至った。本発明の第1の方法は、電子ビーム溶解、プラズマ溶解又は真空アーク溶解により、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, WもしくはMoからなる群より選択された金属あるいはこの金属を主成分とし合金元素を含有する合金からなる原料を溶解して金属材料又は合金材料を製造する方法において、前記金属の水素化物あるいは前記合金元素の水素化物と前記金属もしくは合金の溶湯とを接触させることを特徴とする金属材料又は合金材料の製造方法である。

【0018】本発明の第2の方法は、酸素濃度が5000ppm以下のTi, Zr, Hf, Nb, Ta, WもしくはMoからなる群より選択された金属あるいはこの金属を主成分とし合金元素を含有する合金からなる原料を溶解して金属材料又は合金材料を製造する方法において、前記金属の水素化物あるいは前記合金元素の水素化物と前記金属もしくは合金の溶湯とを接触させることを特徴とする金属材料又は合金材料の製造方法である。

【0019】本発明の第1の精製剤は、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W及びMoからなる群より選択された1種の金属あるいはこの金属を主成分とし合金元素を含有する合金の不純物を除去する精製剤であって、前記1種の金属の水素化物からなることを特徴とする金属材料又は合金材料の精製剤であり、第2の精製剤は、前記合金元素が前記1種の金属以外の、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W及びMoからなる群より選択された1種又は2種以上の金属であり、前記水素化物が前記1種の金属の水素化物であることを特徴とする合金材料の精製剤であり、第3の精製剤は、Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W及びMoからなる群より選択された1種の金属を主成分とし、Ti, Zr, Hf, Mo, Ta, Wからなる群より選択された1種又は2種以上の合金元素を含有する合金の不純物を除去する精製剤であって、前記合金元素の水素化物からなることを特徴とする合金材料の精製剤である。

【0020】以下本発明の構成を説明する。本発明では水素化物を精製剤として溶湯と接触させるが、その際にO<sub>2</sub>と反応して発生するH<sub>2</sub>Oを効率的に系外に除去する必要がある。電子ビーム溶解、プラズマ溶解又は真空中アーク溶解法ではTiなどの被溶解金属と不純物元素の蒸気圧差による精製効果が大きいので、H<sub>2</sub>Oの蒸発が不純物の精製効果を高めることが期待される。上記し

た本発明の溶解法は、例えば直径 30 ~ 1000 mm、長さ 5000 mm 以下の大型インゴットを製造するに適しており、これを加工することにより各種構造材料とすることができる。また、電子ビーム溶解法により半導体装置製造用の高純度スパッタリングターゲットの素材なども製造することもできる。

【0021】第2の方法において、原料の酸素成分の濃度を 5000 ppm 以下に規制したのは、真空排気系内に分解した H<sub>2</sub> ガスが滞留し爆発のおそれがあるためである。

【0022】本発明においては、水素化物と金属もしくは合金の溶湯とを接触させることにより不純物の精製を行い、また水素化物を精製剤とする。これが本発明の最も大きな特徴である。本発明で言う水素化物は、活性金属もしくは合金材料の添加金属元素（活性金属を含む）との化合物である。さらに、水素化物を、溶解しようとする材料の成分金属との化合物として構成し、水素化物が溶解した後に被溶解材料に残存する金属による汚染を招かないようにしている。また、安全性と操業の安定性の観点から、分解温度あるいは蒸発温度が余り低いあるいは反応性が激しい水素化物は好ましくない。で、分離温度が比較的高い活性金属水素化物、特に、TiH<sub>2</sub>、ZrH<sub>2</sub>、NbH<sub>2</sub>、MoH<sub>x</sub>、TaH<sub>x</sub>、WH<sub>x</sub> などを使用することが好ましい。

【0023】第1方法及び第2方法において水素化物と溶湯を接触させる方法及び第1~第3の精製剤の使用方法は、原理的には特に限定されないが、溶解法により溶湯にアクセスできる方法が幾つかの態様に定まるので、これらの態様の中で溶湯全量が水素化物と接触できる方法を選択する。まず、電子ビーム溶解法では、コールドハース、水冷銅モールド内などの溶湯に水素化物を投入して添加する方法が、効果が大きくかつ溶解後連続鋳造で造塊する上でも便利である。また、電極中に水素化物を添加する方法を採用することもできる。次に、真空アーク溶解では、電極である原料中に水素化物を適当な方法で添加しておくことが好ましい。添加の方法としてはスポンジチタンなどの塊と水素化物の粉末を混合し、その後加圧成形により塊と粉末を結合して電極形状とする方法によることができる。プラズマアーク溶解法では溶解するモールド内の溶湯に水素化物を投入して添加する

方法が効果が大きい。さらに、真空アーク溶解法で行われるように溶湯を一旦取鍋に注湯してから造塊するとき、取鍋に水素化物を添加することもできる。添加の方法は湯面へ投入もしくは噴射する；湯面より下方に水冷銅管などにより噴射するなど各種方法を採用することができる。

【0024】本発明において、水素化物は、原料活性金属に含まれそして蒸発により除去され難い不純物を除去する。これらの不純物中酸素は水素と結合して脱酸される。また、従来電子ビーム溶解などでは蒸気圧差による

精製効果がないと考えられていた Fe, Ni, Cr, Sn なども除去される。これらの元素は、酸素と共存する原料では酸素の除去率よりは低い、水素化物の存在下で除去されるという驚くべき結果が得られた。

【0025】したがって、除去される不純物の種類は原料の種類及び製造履歴により異なり、酸素が多い材料は主として酸素が、Mo, Ta のように酸素が低減され易い金属ではその他の Fe, Ni 等の不純物が水素化物により除去されることになる。主として酸素を除去する場合は、原料中の酸素に対して水素化物の水素換算で1当量ないし10当量、好ましくは2~5当量の水素化物を添加することが好ましい。

【0026】なお、本発明法で溶解される活性金属の原料形態は、スポンジチタン、ジルコニウムなどのスポンジ金属、熔融塩電解金属、スポンジ金属を高周波溶解もしくは真空溶解したインゴット、製品加工後スクラップなど各種形態のものを使用することができる。コスト低減の面ではスポンジ金属が好ましく、一方不純物を極めて低くする高純度精製の面では熔融塩電解金属が好ましい。

【0027】水素化物は一般に比重が軽いために溶湯に投入添加する方法で使用する場合は、粉末状であると湯面に浮いてしまい溶湯と十分に接触できない。したがって、20 mm 以下の塊又はブロック状として溶湯と接触させることが好ましい。さらに好ましい寸法は1~15 mm である。一方、原料と混合して使用する場合は水素化物は粉末状が好ましい。又、水冷銅管などで溶湯中に噴射して水素化物を使用する場合も粉末状が好ましい。

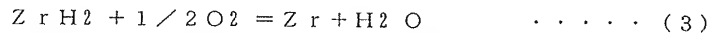
【0028】本発明により提供されるジルコニウム基材料は、酸素含有量が100 ppm 以下、好ましくは50 ppm 以下、窒素、炭素及び水素の合計量が30 ppm 以下、好ましくは10 ppm 以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ50 ppm 以下、好ましくは20 ppm 以下、ハフニウムが500 ppm 以下であり、残部が実質的にジルコニウムからなることを特徴とする耐食性が優れたジルコニウム基材料であり、また、合金元素として Sn, Nb, Hf からなる群から選択された1種又は2種以上の金属を5%以下含有することを特徴とする耐食性が優れたジルコニウム基材料である。

【0029】この材料は、O<sub>2</sub> 成分などの不純物レベルが極めて低く、沸騰硝酸中の耐食試験で従来材と比較して良好な耐食性をもつ材料が得られ、沸騰水型原子炉用燃料被覆管のライニングとして好適である。また、上記の材料は通常純度のスポンジジルコニウムを原料として溶解を行うことにより得られる。

【0030】電子ビーム溶解、プラズマ溶解及び真空アーク溶解の条件、すなわち真空度、電子ビーム、プラズマ等の出力、溶解温度等は通常のもと同じであってよい。以下、本発明方法を実施する装置を図1、2、3を参照して説明する。

【0031】図1は、電子ビームコールドハースリメルト法により本発明を実施する装置の一実施例を図解する。図中、1は水冷式銅モールド、2は水冷式コールドハース、3は原料電極、4は電子銃、5は電子ビーム、6はインゴット、7は水素化物添加用ホッパー、8は溶湯である。

【0032】図1に示すように、電子ビーム溶解設備のメルトチャンバー内に設置された水冷式銅モールド1の前方に銅製の水冷式コールドハース2を設置し、原料電極3を電子銃4から電子ビーム5で溶解した原料溶湯を一旦コールドハース2内に保持してからオーバーフローさせ、これを水冷式銅モールド1内に鑄込んで連続的に凝固させつつ下方からインゴット6として引き抜く。水素化物は水素化物添加用ホッパー7内に塊として保存・配置する。電子ビーム5の出力は30～2000kw程度であり、炉内圧力は10<sup>-2</sup>～10<sup>-6</sup>mbar程度である。



また、水素化ジルコニウムから解離した活性水素が、不純物成分の金属クラスターと吸着反応を起こし、準安定な化合物であって成分の比率が一定しないいわゆる不定比化合物を生成し、これが蒸発により除去されると考えられる。Zr以外の活性金属や水素化物についても同様な現象により不純物が除去されると考えられる。

【0035】精製反応生成物の一種は被溶解金属自体もしくはその合金元素であるために、インゴットと一体化し、また他の精製反応生成物であるH<sub>2</sub>Oは溶解雰囲気の真空中に容易に蒸発する。したがって、本発明の精製剤はCaのような従来の精製剤と比較すると二次的作用がなく理想的なものであると言える。それ故、溶解雰囲気により再酸化が起こり易い100ppm台の酸素濃度のジルコニウムでさえ、インゴット中の残存精製剤を懸念することなく10ppm台までの脱酸を達成できる。さらに、本発明の精製剤は、精製除去する元素もCaのように酸素のみに限らず、鉄、ニッケル、クロムなどにも及ぶ画期的なものである。

【0036】ジルコニウムでは100～1000ppm

|                      | 不純物 (ppm) |     |     |     |     |    |     |    |
|----------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|----|-----|----|
|                      | Hf        | Fe  | Cr  | Ni  | O   | N  | C   | H  |
| 原料                   | 330       | 100 | 100 | 100 | 180 | 30 | 40  | 2  |
| ZrH <sub>2</sub> 無添加 | 330       | 100 | 100 | 100 | 250 | 3  | 32  | 1  |
| ZrH <sub>2</sub> 添加  | 330       | <50 | <50 | <50 | 50  | 3  | <20 | <1 |

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法及び精製剤によると従来よりも酸素等の不純物が低い活性金属及び合金が安定してかつ安価に製造することができるので、産業上極めて有益な効果がもたらされる。さらに、本発明のジルコニウム基材料は耐食性が優れているために、原子炉材料、海洋材料、化学プラントなどとして優れた性能を発揮し、かつ高価な添加元素を使用しな

【0033】図2及び3においては、水素化物塊10を入れた容量が10リットル程度の水素化物添加用ホッパー7に振動機11を固定し、該ホッパーのタンク部下部から水冷式ハース12の上まで伸びる管部7aを水冷銅式ジャケットとしている。水素化物を添加された溶湯は水冷式ハース12の注入孔より水冷式銅モールド1に鑄造される。振動機11は例えば10～500Hzの周波数で振動され、水素化物はあらかじめ分析されている原料電極3の酸素濃度に対して1～10当量となるように添加される。

【0034】

【作用】水素化ジルコニウム塊をZr溶湯（温度＝Zrの融点＋約100℃）に添加し、溶湯湯面を目視で観察すると水素化ジルコニウム塊は直ちに溶湯と融合するのが認められる。この際次の反応により脱酸が進行すると考えられる。

台の酸素は固溶した状態で存在し、酸中で応力腐食を誘起する。このような悪影響をもつ酸素を低減することによりジルコニウムの耐食性を高めることができる。以下、実施例により本発明を説明する。

【0037】

【実施例】図1の装置を使用し、直径が85mm、長さが150mmの高純度ジルコニウムインゴットを電子ビーム溶解法で溶解しかつ連続鑄造した。原料電極はスポンジZrを溶融塩電解したものであり、コールドハース2及び水冷式銅モールド1内の溶湯温度は1950℃、電子ビーム5の出力は200kw、図1の装置全体を入れたメルトチャンバー内の圧力は10<sup>-4</sup>mbarであった。水素化ジルコニウム（嵩比重1.25g/cm<sup>3</sup>）は平均寸法が3mmのものであり、原料の酸素濃度に対して水素換算で1当量添加した。試験の結果を、ZrH<sub>2</sub>無添加の比較例とともに表2に示す。

【0038】

【表2】

くとも優れた性能が得られるから、省資源の面でも有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】電子ビームコールドハースリメルト法により本発明を実施する装置の一実施例を示す図である。

【図2】水素化物を振動方式で添加する装置を示す平面図である。

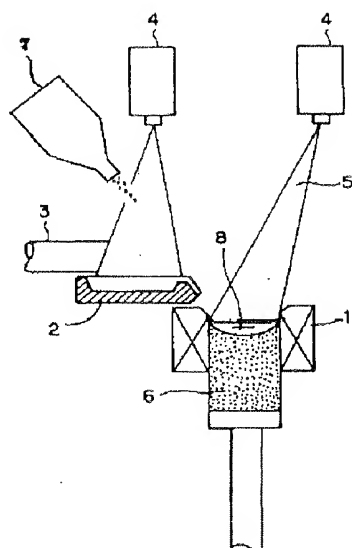
【図3】図2の側面図及び一部断面図である。

## 【符号の説明】

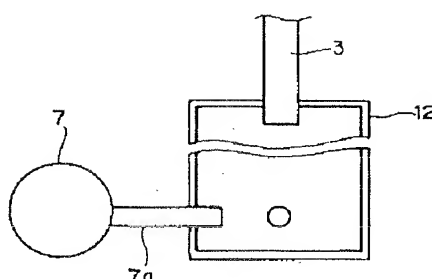
- 1 水冷式銅モールド  
2 水冷式コールドハース  
3 原料電極  
4 電子銃

- 5 電子ビーム  
6 インゴット  
7 水素化物添加用ホッパー  
8 溶湯

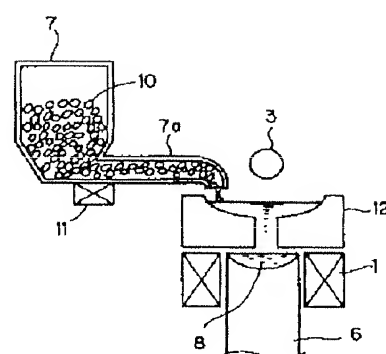
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 6 月 7 日

## 【手続補正 1】

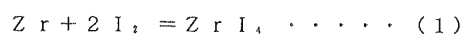
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】高純度のジルコニウム又はジルコニウム合金は、スポンジジルコニウム又はスポンジジルコニウム合金を原料として、これに下記（１），（２）式の反応を利用するヨウ素化合物分解法による精製を施して得られる。



（１）式は 200～500℃の低温域で起こってヨウ化物が生成し、次に（２）式が 1100～1500℃の高温域で起こってヨウ化物が分解して高純度 Zr が析出精製される。ジルコニウム（合金）の他にチタン、ハフニウム（合金）等もヨウ化物精製方法により高純度化される。しかし、ヨウ化物精製法及び熔融塩電解法では 4N～6N 程度の高純度金属・合金が得られるが、一回当りの製造量が少量であるため、これらを塊状製品とするには溶解工程を経る必要がある。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】熔融塩電解法あるいは熔融塩電解法と電子ビーム溶解法との組み合わせにより高純度チタンを製造することも公知である（日本金属学会会報「まてりあ」1994年1月号54頁）。さらに、ジルコニウムに関しては、アノード及びカソードにジルコニウムを用い、電解溶に例えば NaCl-K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> 系の塩化物-フッ化物混合溶を用い、高純度ジルコニウムを精製することも公知である。さらにまた、タンタルに関しては、電子ビーム溶解によりあるいは真空アーク溶解電極の Ta 中に C を添加することにより、酸素濃度が非常に低くなることが知られているが、C を添加する方法では溶解後 C が残存することが指摘されている。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】チタン、ジルコニウム、ニオブなどの金属及びその合金は、酸素、窒素などに対して極めて活性が



高いので、溶解法により高純度材料を作るためには溶解エネルギー密度が高かつ不純物元素が蒸発し易い条件が実現される電子ビーム溶解、プラズマ溶解、真空アーク溶解などが利用される。これらの溶解法によると、Mg, Na, Cl, H<sub>2</sub>などの不純物元素は確実に低減され、またインゴットのように塊状材料を製造することができる。したがって、原子炉材料、海洋材料、化学プラント等の構造材料として使用されるチタン、ジルコニウムなどはこれら溶解法を経て部品に成形されている。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】従来、活性金属またはその合金よりなる構造材料は応力腐食が起こり易い腐食性媒体中で使用されたときは、不純物レベル、特に酸素レベルが高いために応力腐食感受性の鋭敏化が起こり、遅れ破壊が起こる懸念があった。これら構造材料は上述の理由より溶製材が適しているが、従来の溶解法では高純度に精製された材料を製造することができなかった。本発明は、応力腐食が起こり易い媒体中で使用される活性金属もしくは合金製構造材料の原料インゴットを電子ビーム溶解、プラズマ溶解又は真空アーク溶解のみにより製造するものである。この方法によると、工業的に一般的な原料であるスポンジチタン、ジルコニウム、タンタルパウダー、モリブデンパウダー又はそのスクラップ材などを原料として使用して溶解中にO<sub>2</sub>、Mg, Na, Cl, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>などの不純物を除去することが可能になる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】以下本発明の構成を説明する。本発明では水素化物を精製剤として溶湯と接触させるが、その際にO<sub>2</sub>と反応して発生するH<sub>2</sub>Oを効率的に系外に除去する必要がある。電子ビーム溶解、プラズマ溶解又は真空中アーク溶解法ではTiなどの被溶解金属と不純物元素の蒸気圧差による精製効果が大きいので、H<sub>2</sub>Oの蒸発が不純物の精製効果を高めることが期待される。上記した本発明の溶解法は、例えば直径30～1000mm、長さ5000mm以下の大型インゴットを製造するに適しており、これを加工することにより各種構造材料とすることができる。また、電子ビーム溶解法により半導体装置製造用の高純度スパッタリングターゲットの素材なども製造することもできる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】本発明においては、水素化物と金属もしくは合金の溶湯とを接触させることにより不純物の精製を行い、また水素化物を精製剤とする。これが本発明の最も大きな特徴である。本発明で言う水素化物は、活性金属もしくは合金材料の添加金属元素（活性金属を含む）との化合物である。さらに、水素化物を、溶解しようとする材料の成分金属との化合物として構成し、水素化物が溶解した後に被溶解材料に残存する金属による汚染を招かないようにしている。また、安全性と操業の安定性の観点から、分解温度あるいは蒸発温度が余り低いあるいは反応性が激しい水素化物は好ましくないで、解離温度が比較的高い活性金属水素化物、特に、TiH<sub>2</sub>, ZrH<sub>2</sub>, NbH<sub>2</sub>, NbH<sub>3</sub>, MoH<sub>2</sub>, TaH<sub>2</sub>, WH<sub>2</sub>などを使用することが好ましい。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】この材料は、O<sub>2</sub>成分などの不純物レベルが極めて低く、沸騰硝酸中の耐食試験で従来材と比較して良好な耐食性をもつ材料が得られ、沸騰水型原子炉用燃料被覆管のライニングとして好適である。また、上記の材料は通常純度のスポンジジルコニウムを原料として溶解を行うことにより得られる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】図1に示すように、電子ビーム溶解設備のメルトチャンバー内に設置された水冷式銅モールド1の前方に銅製の水冷式コールドハース2を設置し、原料電極3を電子銃4から電子ビーム5で溶解した原料溶湯を一旦コールドハース2内に保持してからオーバーフローさせ、これを水冷式銅モールド1内に鑄込んで連続的に凝固させつつ下方からインゴット6として引き抜く。水素化物は水素化物添加用ホッパー7内に塊として保存・配置する。電子ビーム5の出力は30～2000kw程度であり、炉内圧力は10<sup>-7</sup>～10<sup>-6</sup>mbar程度である。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

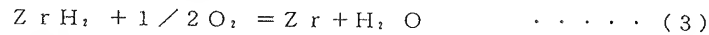
【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】

【作用】水素化ジルコニウム塊をZr溶湯（温度＝Zr

の融点+約100℃)に添加し、溶湯湯面を目視で観察すると水素化ジルコニウム塊は直ちに溶湯と融合するの



また、水素化ジルコニウムから解離した活性水素が、不純物成分の金属クラスターと吸着反応を起こし、準安定な化合物であって成分の比率が一定しないいわゆる不定比化合物を生成し、これが蒸発により除去され则认为られる。Zr以外の活性金属や水素化物についても同様な現象により不純物が除去され则认为られる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】精製反応生成物の一種は被溶解金属自体もしくはその合金元素であるために、インゴットと一体化し、また他の精製反応生成物であるH<sub>2</sub>Oは溶解雰囲気の真空中に容易に蒸発する。したがって、本発明の精製剤はCaのような従来の精製剤と比較すると二次的作用がなく理想的なものであると言える。それ故、溶解雰囲気により再酸化が起こり易い100ppm台の酸素濃度のジルコニウムでさえ、インゴット中の残存精製剤を懸念することなく10ppm台までの脱酸を達成できる。

が認められる。この際次の反応により脱酸が進行すると考えられる。

さらに、本発明の精製剤は、精製除去する元素もCaのように酸素のみに限らず、鉄、ニッケル、クロムなどにも及ぶ画期的なものである。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】

【実施例】図1の装置を使用し、直径が85mm、長さが150mmの高純度ジルコニウムインゴットを電子ビーム溶解法で溶解しかつ連続鋳造した。原料電極はスポンジZrを熔融塩電解したものであり、コールドハース2及び水冷式銅モールド1内の溶湯温度は1950℃、電子ビーム5の出力は200kw、図1の装置全体を入れたメルトチャンバー内の圧力は10<sup>-4</sup>mba rであった。水素化ジルコニウム(嵩比重1.25g/cm<sup>3</sup>)は平均寸法が3mmのものであり、原料の酸素濃度に対して水素換算で1当量添加した。試験の結果を、ZrH<sub>2</sub>無添加の比較例とともに表2に示す。

---

フロントページの続き

(72)発明者 矢野 俊宏

茨城県日立市宮田町3453番地 日鉱特殊金属株式会社内